

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116220  
 (43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/04  
 C01B 31/02  
 C04B 35/52  
 F02F 11/00  
 F16J 15/10  
 // C09K 3/10

(21)Application number : 09-296425

(71)Applicant : ISUZU CERAMICS RES INST CO LTD

(22)Date of filing : 15.10.1997

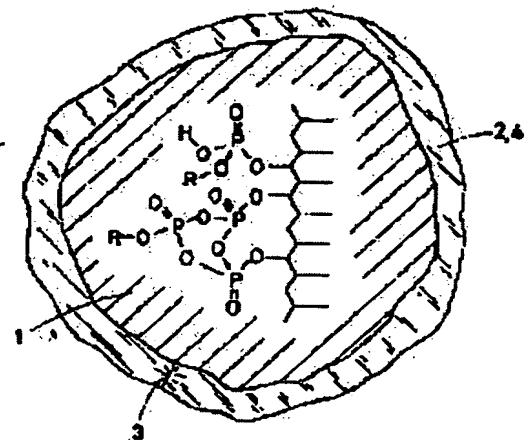
(72)Inventor : KITA HIDENORI

## (54) OXIDATION RESISTANT CARBON BASED MEMBER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce an oxidation resistant member having self-restoring function by coating particles constituting a preform containing a carbon selected from the group consisting of carbon and graphite with a glass structure consisting of a composite material.

**SOLUTION:** This oxidation resistant carbon based-member is composed of the preform 1 containing the carbon selected from the group consisting of the carbon and the graphite and the composite material 2 or 4 with which the particles constituting the preform 1 is coated, and calcium phosphate is incorporated in the particles constituting the mother material 1 in a state before heating, and a glass consisting essentially of boron oxide is incorporated in the composite material 2, and a phosphate glass is incorporated in the composite material 4. The glass consisting essentially of about 0.001–30 wt.% calcium phosphate and about 0.001–60 wt.% boron oxide are mixed in the composite material 2 and about 0.001–30 wt.% calcium phosphate and about 0.001–60 wt.% phosphate glass are mixed in the composite material 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-116220

(43)公開日 平成11年(1999)4月27日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 1 B 31/04  
31/02  
C 0 4 B 35/52  
F 0 2 F 11/00  
F 1 6 J 15/10

識別記号  
1 0 1  
1 0 1

F I  
C 0 1 B 31/04  
31/02  
F 0 2 F 11/00  
F 1 6 J 15/10  
C 0 9 K 3/10

1 0 1 B  
1 0 1 B  
N  
W  
Q

審査請求 未請求 請求項の数13 FD (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-296425

(22)出願日 平成9年(1997)10月15日

(71)出願人 000125934

株式会社いすゞセラミックス研究所  
神奈川県藤沢市土棚8番地

(72)発明者 北 英紀

神奈川県藤沢市辻堂太平台1-9-20

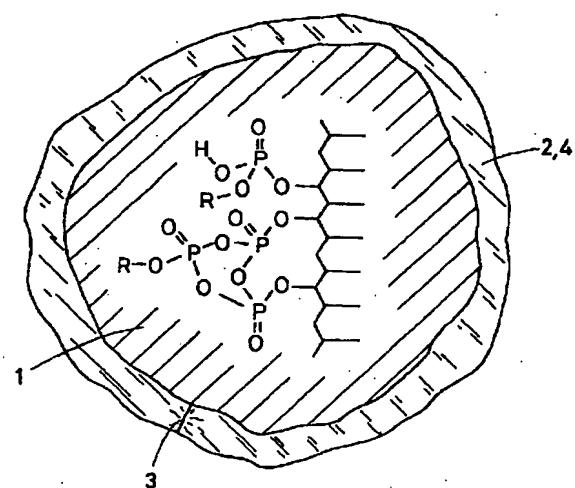
(74)代理人 弁理士 尾仲 一宗 (外1名)

(54)【発明の名称】 耐酸化性炭素系部材

(57)【要約】

【課題】 この耐酸化性炭素系部材は、磷酸処理を施したグラファイトを複合材で被覆し、耐酸化性とシール性向上させ、自己修復機能を有する。

【解決手段】 この耐酸化性炭素系部材は、カーボンとグラファイトから成るグループから選択される炭素を含有する母材1と、母材1を構成する粒子を被覆している複合材2、4とから成り、加熱前の状態で母材1を構成する粒子が磷酸カルシウムを含有し、複合材2、4が酸化硼素を主成分とするガラス又は磷酸ガラスを含有している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンとグラファイトから成るグループから選択される炭素を含有する母材と、前記母材を構成する粒子を被覆している複合材とから成り、加熱前の状態で前記母材を構成する粒子が燐酸カルシウムを含有し、前記複合材が酸化硼素を主成分とするガラスを含有していることから成る耐酸化性炭素系部材。

【請求項2】 前記複合材は、約0.001～約30wt%の燐酸カルシウムと約0.001～約60wt%の酸化硼素を主成分とするガラスとが混合されていることから成る請求項1に記載の耐酸化性炭素系部材。

【請求項3】 前記複合材に含有する前記酸化硼素を含むガラスは、炭素含有材の使用温度の付近の軟化温度を有し、軟化温度は約250℃～約800℃の範囲であることから成る請求項1又は2に記載の耐酸化性炭素系部材。

【請求項4】 カーボンとグラファイトから成るグループから選択される炭素を含有する母材と、前記母材を構成する粒子を被覆している複合材とから成り、加熱前の状態で前記母材を構成する粒子が燐酸カルシウムを含有し、前記複合材が燐酸ガラスを含有していることから成る耐酸化性炭素系部材。

【請求項5】 前記複合材は、約0.001～約30wt%の燐酸カルシウムと約0.001～約60wt%の燐酸ガラスとが混合されていることから成る請求項4に記載の耐酸化性炭素系部材。

【請求項6】 前記母材を構成する粒子に含有する前記燐酸ガラスは、炭素含有材の使用温度の付近の軟化温度を有し、軟化温度は約250℃～約800℃の範囲であることから成る請求項4又は5に記載の耐酸化性炭素系部材。

【請求項7】 自己修復機能を有するグラファイト部材であることから成る請求項1～6のいずれか1項に記載の耐酸化性炭素系部材。

【請求項8】 前記複合材から成るガラス構造体は、炭素又はグラファイトから成る前記母材を構成する粒子を内部に閉じ込めてであることから成る請求項1～7のいずれか1項に記載の耐酸化性炭素系部材。

【請求項9】 前記複合材から成る前記ガラス構造体に閉じ込められた炭素又はグラファイトから成る前記母材を構成する粒子は、外気から遮断されていることから成る請求項8に記載の耐酸化性炭素系部材。

【請求項10】 前記母材を構成する粒子に添加されたP=O基は、グラファイト中の活性なサイトに結合していることから成る請求項1～9のいずれか1項に記載の耐酸化性炭素系部材。

【請求項11】 前記母材を構成する粒子を被覆する前記ガラス構造体は、前記P=O基がグラファイト中の活性なサイトから分離するのを防止することから成る請求項10に記載の耐酸化性炭素系部材。

【請求項12】 前記ガラス構造体は、十分に軟質で粘性を有することから成る請求項1～11のいずれか1項に記載の耐酸化性炭素系部材。

【請求項13】 前記ガラス構造体は、十分に軟質で粘性を有するので、前記ガラス構造体に損傷やクラックが発生しても、前記損傷やクラックは自己修復されることから成る請求項12に記載の耐酸化性炭素系部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えば、内燃機関等の部品間における取付対向面間に配置して流体シールを行うことができる自己修復機能を有するグラファイトガスケット等に利用できる耐酸化性炭素系部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のガスケットとして、耐酸化性グラファイト部材が知られている。耐酸化性グラファイト部材として、耐酸化性を向上させるため、B<sub>4</sub>C或いはTiB<sub>2</sub>を添加した耐酸化性グラファイト部材が知られている。例えば、特公平2-40240号公報には、グラファイトを用いたシートが開示されている。また、特開平2-39933号公報には、膨張黒鉛複合シートが開示されている。

【0003】また、米国特許第3351477号明細書には、グラファイトが開示されている。該グラファイトは、550℃の空気加熱炉中で24時間につき約4%の重量損失が発生するものである。また、添加物等を加えた処理が行われていない一般のグラファイトは、炭素原子が層状構造を有し、通常、550℃の空気加熱炉中で24時間につき約80%の重量損失が発生するものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、耐酸化性を向上させるため、B<sub>4</sub>C或いはTiB<sub>2</sub>を添加したグラファイトガスケットは、一般のグラファイトガスケットに比較して耐酸化性を向上させることができるが、その特性は十分なものではない。即ち、B<sub>4</sub>C或いはTiB<sub>2</sub>を添加したグラファイトガスケットは、耐酸化性をある程度向上させることができるが、その程度は、高温の燃焼ガスに晒される領域で使用される場合に、十分なものとはいえないものであった。

【0005】また、本発明者は、燐酸処理を施し、耐酸化性を向上させた耐酸化性グラファイト部材を開発し、該耐酸化性グラファイト部材について、先に特願平9-46912号として出願した。該耐酸化性グラファイト部材は、グラファイトの結晶構造を構成するカーボン原子のうちの一部の原子が、P及びCa, Mg, Na, Kの元素群の少なくとも1種の元素の原子と結合しているものであり、そのかさ密度が1.20～1.65の範囲にある。グラファイトの燐酸処理は、適量のエタノール

3  
を添加した磷酸カルシウム水溶液にグラファイト成形体を浸漬することによって達成できる。

【0006】上記耐酸化性グラファイト部材は、上記の構成によって、カーボン原子の活性点にCa-P-Oを結合させたので、外部の酸素原子がカーボン原子の活性点に結合し難くなり、耐酸化性が飛躍的に向上すると共に、耐熱性も向上する。即ち、グラファイトの酸化は、グラファイトを構成するカーボン原子のうち、端部にある原子は結合手〔価標（結合標）〕が不飽和状態になって活性点となり、そこに外部の酸素が結合すると、酸化が進行する現象となっている。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明の目的は、上記の課題を解決することであり、酸化を防止するために、母材を構成する粒子（即ち発泡グラファイト）を複合材から成るガラスコーティング層即ちガラス構造体によって取り囲むように被覆し、該コーティング層がグラファイト部材の使用温度とほぼ等しい軟化温度を有し、それによって自己修復機能を発揮できる耐酸化性炭素系部材を提供することである。ここでは、軟化温度（400℃）は、融解温度（800℃）のほぼ半分の温度である。

【0008】この発明は、カーボンとグラファイトから成るグループから選択される炭素を含有する母材と、前記母材を構成する粒子を被覆している複合材とから成り、加熱前の状態で前記母材を構成する粒子は磷酸カルシウムを含有し、前記複合材は酸化硼素（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を主成分とするガラスを含有していることから成る耐酸化性炭素系部材に関する。この耐酸化性炭素系部材では、前記複合材は、約0.001～約30wt%の磷酸カルシウムと約0.001～約60wt%の酸化硼素を主成分とするガラスとが混合されている。更に、前記複合材に含有する前記酸化硼素を含むガラスは、炭素含有材の使用温度の付近の軟化温度を有し、軟化温度は約250℃～約800℃の範囲である。

【0009】又は、この発明は、カーボンとグラファイトから成るグループから選択される炭素を含有する母材と、前記母材を構成する粒子を被覆している複合材とから成り、加熱前の状態で前記母材を構成する粒子は磷酸カルシウムを含有し、前記複合材は磷酸ガラスを含有していることから成る耐酸化性炭素系部材に関する。この耐酸化性炭素系部材では、前記複合材は、約0.001～約30wt%の磷酸カルシウムと約0.001～約60wt%の磷酸ガラスとが混合されている。更に、前記母材を構成する粒子に含有する前記磷酸ガラスは、炭素含有材の使用温度の付近の軟化温度を有し、軟化温度は約250℃～約800℃の範囲である。

【0010】この耐酸化性炭素系部材は、自己修復機能を有するグラファイト部材であり、グラファイトガスケット等として利用して好ましいものである。

【0011】前記複合材から成るガラス構造体は、炭素又はグラファイトから成る前記母材を内部に閉じ込めている。更に、前記複合材から成る前記ガラス構造体に閉じ込められた炭素又はグラファイトから成る前記母材を構成する粒子は、外気から遮断されている。

【0012】前記母材を構成する粒子に添加されたP=O基は、グラファイト中の活性なサイトに結合している。

【0013】前記母材を構成する粒子を被覆する前記ガラス構造体は、前記P=O基がグラファイト中の活性なサイトから分離するのを防止するものである。

【0014】前記ガラス構造体は、十分に軟質で粘性を有するものである。従って、この炭素系部材は、前記ガラス構造体が十分に軟質で粘性を有するので、前記ガラス構造体に損傷やクラックが発生しても、前記損傷やクラックは自己修復される。

【0015】この耐酸化性炭素系部材は、上記のように構成されているので、高温雰囲気、或いは高温部材に対して配置されたり、高温部材間に配置されてたとしても、高温における炭素系部材即ち母材を構成する粒子の酸化割合が極めて小さく、耐酸化性に優れた材料を提供することができる。また、この耐酸化性炭素系部材を構成するガラス構造体を構成する複合材に外力や熱応力でクラックや割れ等の損傷が発生したとしても、前記複合材が高温によって直ちに軟化や融解によって前記損傷を埋め、前記ガラス構造体自体を自己修復し、内部の炭素系部材から成る母材を構成する粒子へ外部から空気や酸素が侵入することが阻止され、前記炭素系部材が酸化することがなく、前記炭素系部材の性能を持続的に発揮でき、炭素系部材の耐久性を向上できる。

【0016】

【発明の実施の態様】以下、図面を参照して、この発明による耐酸化性炭素系部材の実施例を説明する。図1はこの発明による耐酸化性炭素系部材の実施例を示す概略説明図、図2はこの耐酸化性炭素系部材の高温度における酸化割合を示すため、磷酸カルシウムの含有重量%に対する24時間における重量減少率を示すグラフ、図3はこの耐酸化性炭素系部材の高温度における性能（酸化割合）を示すため、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むガラスの含有重量%に対する24時間における重量減少率と弾性回復による密封割合を示すグラフ、及び図4はこの耐酸化性炭素系部材の高温度における性能（酸化割合）を示すため、磷酸ガラスの含有重量%に対する24時間における重量減少率と弾性回復による密封割合を示すグラフである。

【0017】この発明による耐酸化性炭素系部材は、例えば、エンジン部品等に組み込まれて使用されるグラファイトガスケットとして適用できるものであり、余り耐熱性を要求されない領域、例えば、ピストンを構成するピストンヘッドとピストンスカートとの対向面間のようなエンジン部品間に介在させるガスケットとして使用で

き、或いは、圧縮機、ポンプ等に適用されるガスケットとして適用して好ましいものである。

【0018】この耐酸化性炭素系部材において、使用されたグラファイトは、例えば、本発明者に係る特願平9-46912号や特願平9-137485号に開示された磷酸処理されたグラファイトを使用できる。ここでは、これらの磷酸処理されたグラファイトの詳細は、各特許出願の明細書に開示されているので、省略する。

【0019】この発明による耐酸化性炭素系部材における磷酸処理されたグラファイト即ち母材1は、例えば、適量のエタノールを添加した磷酸カルシウム水溶液中にグラファイト粉、成形体を浸漬して攪拌した後、窒素ガス中で800°Cで熱処理することによって得られる。母材1を構成する粒子は、例えば、グラファイトの結晶構造を構成するカーボン原子のうちの一部の原子が、P及びCa, Mg, Na, Kの元素群の少なくとも1種の元素の原子と結合し、しかも、グラファイト部材のかさ密度が1.20～1.65の範囲となる構造を得ることができるものである。

【0020】図1に示すように、第1実施例の耐酸化性炭素系部材は、主として、カーボンとグラファイトから成るグループから選択される炭素を含有する母材1と、母材1を構成する粒子を被覆している複合材2とから成り、加熱前の状態で母材1が磷酸カルシウムを含有し、複合材2が酸化硼素を主成分とするガラスを含有しているものである。母材1を構成する粒子を複合材2が被覆した構造は、母材1のグラファイト粒子に対して酸化硼素を主成分とするガラス粉末を添加し、窒素ガス中で800°Cで熱処理することによってガラス粉末が溶融し、溶融ガラスがグラファイト粒子を被覆することによって得られる。

【0021】第1実施例の耐酸化性炭素系部材では、複合材2は、約0.001～約30wt%の磷酸カルシウムと約0.001～約60wt%の酸化硼素を主成分とするガラスとが混合されているものである。また、複合材2に含有する酸化硼素を含むガラスは、炭素含有材の使用温度の付近の軟化温度を有し、その軟化温度は約250°C～約800°Cの範囲である。

【0022】第2実施例の耐酸化性炭素系部材は、カーボンとグラファイトから成るグループから選択される炭素を含有する母材1と、母材1を構成する粒子を被覆している複合材4とから成り、加熱前の状態で母材1を構成する粒子が磷酸カルシウムを含有し、複合材4が磷酸ガラスを含有しているものである。母材1を構成する粒子を複合材4が被覆した構造は、母材1のグラファイト粒子に対して磷酸ガラス粉末を添加し、窒素ガス中で800°Cで熱処理することによってガラス粉末が溶融し、溶融ガラスがグラファイト粒子を被覆することによって得られる。

【0023】第2実施例の耐酸化性炭素系部材では、複

合材4は、約0.001～約30wt%の磷酸カルシウムと約0.001～約60wt%の磷酸ガラスとが混合されているものである。母材4を構成する粒子に含有する磷酸ガラスは、炭素含有材の使用温度の付近の軟化温度を有し、その軟化温度は約250°C～約800°Cの範囲である

【0024】この耐酸化性炭素系部材では、母材1を構成する粒子に添加されたP=O基は、グラファイト中の活性なサイトに結合している。即ち、炭素原子は、4個の結合手即ちサイトを持ち、その内の不飽和結合手の部分に酸素が結合すると、酸化が発生するので、不飽和結合手の部分にPを結合させることによって酸素が結合できなくなり、炭素系部材の酸化が阻止される。更に、母材1を構成する粒子を被覆するガラス構造体の複合材2, 4は、P=O基がグラファイト中の活性なサイトから分離するのを防止する機能を有している。しかも、ガラス構造体の複合材2, 4は、十分に軟質で粘性を有しており、十分に軟質で粘性を有するものである。

【0025】この耐酸化性炭素系部材は、上記の構成を有することによって、複合材2, 4に、たとえ、クラック、割れ等の損傷3が発生したとしても、複合材2, 4のガラス構造体が軟化し且つ粘性を有するので、複合材2, 4に発生したクラック、割れ等の損傷3を埋め、自己修復機能を発揮できるグラファイト部材を提供することになる。しかも、この耐酸化性炭素系部材では、複合材2, 4から成るガラス構造体は、炭素又はグラファイトから成る母材1を構成する粒子を内部に閉じ込めており、ガラス構造体に閉じ込められた母材1を構成する粒子は、外気から遮断された状態になっている。従って、グラファイトから成る母材1を構成する粒子は、外気の酸素から遮蔽されているので、グラファイトに酸化が発生せず、耐久性を向上させることができる。

【0026】この耐酸化性炭素系部材は、リン添加物で処理した母材1を構成する粒子を複合材2, 4で被覆したものであり、図2に示すように、550°Cの空気加熱炉中で24時間につき約0.25%以下の重量減少率という優れた耐酸化性を有するものである。また、この耐酸化性炭素系部材は、熱伝導率が6W/mK以下である低熱伝導率である。本発明品は、処理を施していない一般的のグラファイトの熱伝導率が約11W/mKであるということと比較しても、低熱伝導率の材料であるといえる。

【0027】また、この耐酸化性炭素系部材は、図3及び図4に示すように、高温でのシール特性は、その低下はなく、一般的のグラファイトに比較して良好であった。この耐酸化性炭素系部材は、上記のように、通常の炭素系部材に比較して、強度、信頼性、耐久性を向上でき、低温高温における寿命を大幅に増大させることができる。

【0028】この耐酸化性炭素系部材は、複合材2, 4

のガラス構造体によって囲まれた磷酸処理されたグラファイトの優れたマイクロ構造即ち微構造によって下記の数種の重要な作用を有する。即ち、この耐酸化性炭素系部材は、複合材 2, 4 が母材 1 を構成する粒子を被覆しているので、グラファイトが空気に接触しないことになり、グラファイトの酸化を防止することができる。また、この耐酸化性炭素系部材は、母材 1 を構成する粒子のグラファイトに添加されたリンが活性カーボンサイトに結合し、酸化を防止することができる。更に、この耐酸化性炭素系部材は、ガラス構造体又はコーティング層の複合材 2, 4 が、母材 1 を構成する粒子に添加したリン・グループをグラファイトから分離しないようにする。

【0029】更に、この耐酸化性炭素系部材は、複合材 2, 4 のコーティング層が何かのマイクロクラック、割れ等の損傷が発生したとしても、ガラスから成る複合材 2, 4 が十分に軟質性で且つ粘性があるので、炭素系部材の作動温度の付近の温度で複合材 2, 4 が軟化して損傷領域の付近で固着や結合ができるので、マイクロクラック、割れ等の損傷を自己修復することになる。

【0030】

【発明の効果】この発明による耐酸化性炭素系部材は、上記のように、磷酸処理を施したグラファイトの炭素系部材から成る母材を構成する粒子をガラスから成る複合材で被覆したので、耐酸化性とシール性を向上させることができ、自己修復機能を発揮でき、母材を構成する粒子の結晶構造が安定し、燃焼ガス等に晒される雰囲気に使用されても、グラファイトが破壊されることがなく、耐久性を向上させることができる。この耐酸化性炭素系\*

\* 部材は、グラファイトガスケットに構成した場合には、余り耐熱性を要求されない領域、例えば、ピストンを構成するピストンヘッドとピストンスカートとの対向面間のようなエンジン部品間に介在させるガスケットとして使用でき、或いは、圧縮機、ポンプ等に適用されるガスケットとして適用して好ましいものである。また、耐酸化性炭素系部材は、グラファイトシートに構成した場合には、各種装置や部品の物体を保護するためのカバーとして適用することができる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による耐酸化性炭素系部材の実施例を模式的に示す概略説明図である。

【図2】この耐酸化性炭素系部材の高温度における酸化割合を示すため、磷酸カルシウムの含有重量%に対する24時間における重量減少率を示すグラフである。

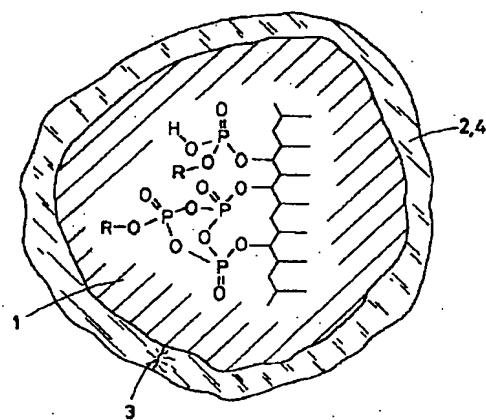
【図3】この耐酸化性炭素系部材の高温度における性能を示すため、B: O<sub>2</sub>を含むガラスの含有重量%に対する24時間における重量減少率と弾性回復による密封割合を示すグラフである。

20 【図4】この耐酸化性炭素系部材の高温度における性能を示すため、磷酸ガラスの含有重量%に対する24時間における重量減少率と弾性回復による密封割合を示すグラフである。

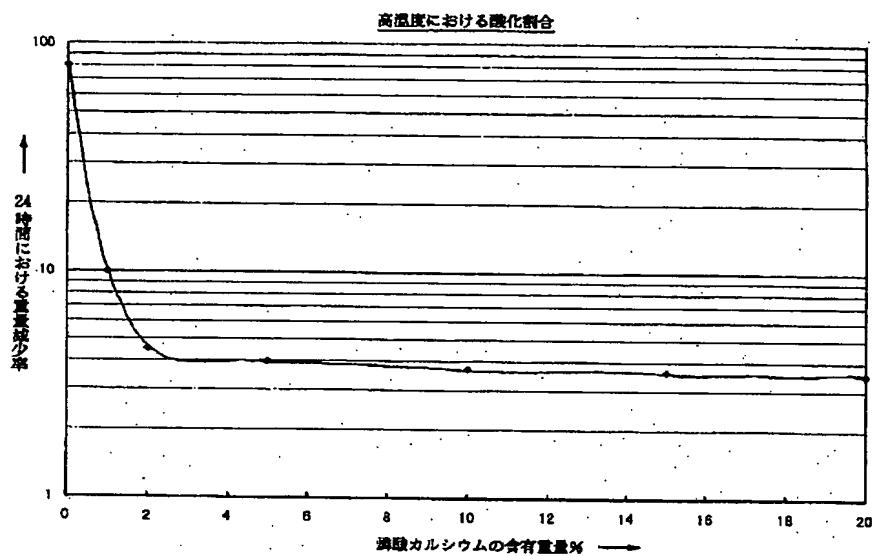
【符号の説明】

- 1 母材
- 2 複合材
- 3 クラック等の損傷
- 4 複合材

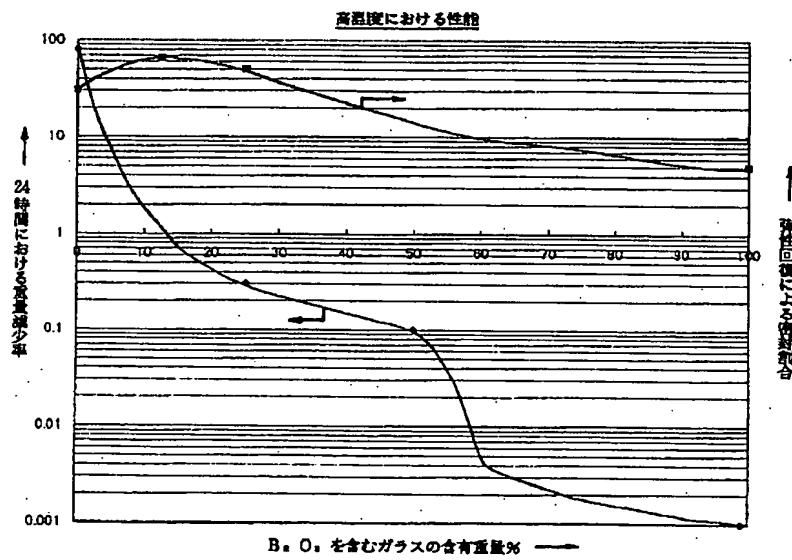
【図1】



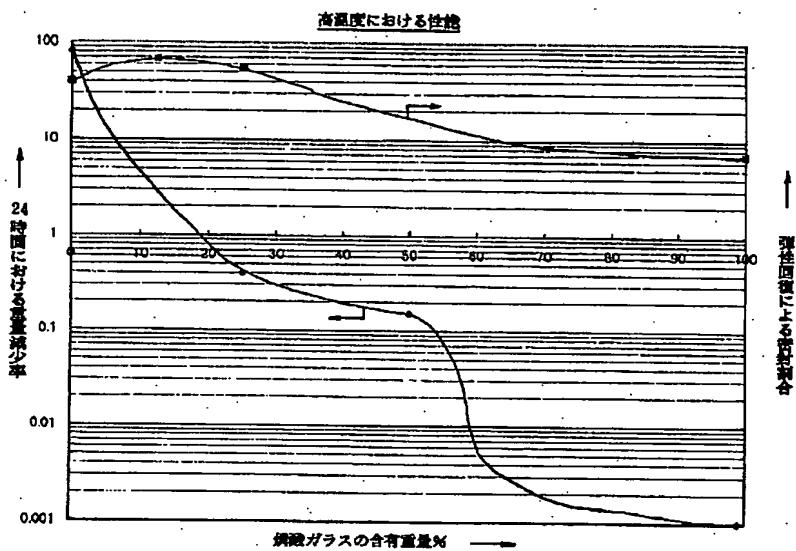
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
// C 09 K 3/10

識別記号

F I  
C 04 B 35/54

B